

01.7.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月 2日

REC'D 19 AUG 2004

PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-190449
[ST. 10/C]: [JP2003-190449]

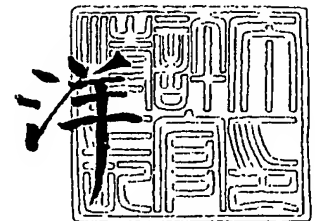
出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川





【書類名】 特許願

【整理番号】 2054051182

【提出日】 平成15年 7月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 小野 雅行

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 堀 賢哉

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 名古 久美男

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 青山 俊之

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 長谷川 賢治

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
 会社内

 【氏名】 小田桐 優



【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100098280

【弁理士】

【氏名又は名称】 石野 正弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 163028

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9602660

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子及び表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 互いに対向している正孔注入電極と電子注入電極と、

前記正孔注入電極と電子注入電極との間に挟まれており、前記正孔注入電極の側から前記電子注入電極の側に向って順に積層されている、正孔輸送層と、発光体層と、電子輸送層と

を備え、

前記発光体層は、表面の少なくとも一部を有機材料で被覆されている無機蛍光体粒子を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】 互いに対向しており、少なくとも一方が透明または半透明である第 1 及び第 2 基板と、

前記第 1 及び第 2 基板の間に挟まれており、前記第 1 基板の側から前記第 2 基板の側に向って順に積層されている、正孔注入電極と、正孔輸送層と、発光体層と、電子輸送層と、電子注入電極と

を備え、

前記発光体層は、表面の少なくとも一部を有機材料で被覆されている無機蛍光体粒子を含むことを特徴とする発光素子。

【請求項 3】 前記無機蛍光体粒子は、半導体母体結晶よりなる蛍光体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 4】 前記有機材料は、前記無機蛍光体粒子の表面の少なくとも一部に化学吸着により担持されていることを特徴とする請求項 3 に記載の発光素子。

【請求項 5】 前記有機材料は、正孔輸送性と電子輸送性とを有する導電性有機材料であることを特徴とする請求項 4 に記載の発光素子。

【請求項 6】 前記有機材料は、正孔輸送性を有する導電性有機材料と、電子輸送性を有する導電性有機材料とを含んでいることを特徴とする請求項 4 に記載の発光素子。

【請求項 7】 前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれた正孔注

入層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 8】 前記電子注入電極と前記電子輸送層との間に挟まれた電子注入層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 9】 前記発光体層と前記電子輸送層との間に挟まれた正孔ブロック層をさらに備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 10】 前記正孔注入電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 11】 前記電子注入電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の発光素子。

【請求項 12】 前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の発光素子。

【請求項 13】 請求項 10 から 12 のいずれか一項に記載の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極と
を備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記 x 電極及び前記 y 電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】


【発明の属する技術分野】

本発明は、発光ディスプレイや、通信、照明などに用いられる各種光源として使用可能な発光素子及び該発光素子を用いた表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、平面型の表示装置の中で、エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に期



待が集まっている。このEL素子は、自発発光性を有し視認性に優れ、視野角が広く、応答性が速いなどの特徴を持つ。また、現在開発されているEL素子には、発光体として無機材料を用いた無機EL素子と発光体として有機材料を用いた有機EL素子がある。

【0003】

硫化亜鉛等の無機蛍光体を発光体とする無機EL素子は、 10^6 V/cm もの高電界で加速された電子が蛍光体の発光中心を衝突励起し、それらが緩和する際に発光する。1974年に猪口らによって提案された二重絶縁構造の素子が高い輝度と長寿命を持つことを示し、車載用ディスプレイ等への実用化がなされた。

【0004】

無機蛍光体は一般に、絶縁物結晶を母体結晶として、その中に発光中心となる無機材料をドーピングしたものである。この母体結晶は化学的に安定であるものが用いられるため、無機EL素子は信頼性が高く、寿命も3万時間以上を実現している。しかしながら、絶縁物結晶中には電子が浸透しにくく、また入射電子が表面に蓄積することによって帯電を生じ、後続電子が反発してしまうことから、励起源として高エネルギー電子を衝突させる必要がある。従って、無機EL素子は、高信頼性で長寿命という特徴を有する反面、その駆動に高い交流電圧を必要とすることから、薄膜トランジスタを使用したアクティブマトリックス方式での駆動ができないという課題があり、テレビ等の表示デバイスとしては実用化が進んでいない。

【0005】

また、特公昭54-8080号公報に記載の技術によれば、発光層にZnSを主体とし、Mn, Cr, Tb, Eu, Tm, Yb等の遷移金属元素や希土類元素をドーピングすることによって、発光輝度の向上が図られたものの、平均輝度は 400 cd/m^2 未満であり、テレビ等の表示デバイスとしては不十分であった。

【0006】

一方、有機材料を発光体とする有機EL素子は、電極から注入された正孔と電子が励起子を形成し、それらが基底状態に遷移する際に発光する。1987年にTangらによって提案された正孔輸送層と有機発光層とを順次積層した2層構



成の素子（例えば、非特許文献1参照。）により、10V以下の駆動電圧で、輝度が1000cd/m²以上の発光が得られるとされており、これがきっかけとなって、今日に至るまで、活発な研究開発が進められてきた。

【0007】

以下、現在一般に検討されている有機EL素子について、図9を用いて説明する。この有機EL素子90は、透明基板91上に透明の正孔注入電極92、正孔輸送層93、発光体層96、電子注入電極98の順に積層して形成されている。なお、正孔注入電極92と正孔輸送層93との間に正孔注入層を設けたり、発光体層96と電子注入電極98との間に電子輸送層97を設けたり、さらに発光体層96と電子輸送層97との間に正孔ブロック層を設けたり、電子輸送層97と電子注入電極98との間に電子注入層を設けたりすることもある。

【0008】

正孔注入電極としては、透明導電膜であるITO（インジウム錫酸化物）膜等が用いられる。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等によって成膜される。

【0009】


正孔輸送層としては、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（TPD）等、Tangらの用いたジアミン誘導体が用いられる。これらの材料は一般に透明性に優れ、80nm程度の膜厚でもほぼ透明である。

【0010】

発光体層としては、Tangらの報告と同様に、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の電子輸送性発光材料を真空蒸着により数十nmの膜厚に形成して用いる構成が一般的である。種々の発光色を実現するなどの目的で、発光体層は比較的薄膜とし、電子輸送層を20nm程度積層した、所謂ダブルヘテロ構造が採用されることもある。

【0011】

電子注入電極としては、Tangらの提案したMgAg合金あるいはAlLi



合金等、仕事関数が低く電子注入障壁の低い金属と、比較的工作関数が大きく安定な金属との合金、又はLiF等種々の電子注入層とAl等との積層電極が用いられることが多い。

【0012】

また、各画素の駆動に低温ポリシリコン薄膜トランジスタ (TFT) を用いた有機EL表示装置が知られている (例えば、非特許文献2 参照。) 。

【0013】**【非特許文献1】**

Applied Physics Letters, 51, 1987
, P913

【非特許文献2】


Journal of the Society for Information Display, vol. 8, No. 2, p93-97

【0014】

従来の有機EL素子は、発光体となる有機材料が、水分や酸素の存在下で電界の印加や光照射等により、分子結合が切断され、発光性能が低下するという欠点があった。従って、連続駆動あるいは長期保存によって、実用に耐えられないという課題があった。この課題に対して、特開2003-59665号公報に記載されているように、発光体として信頼性の高い無機材料を用いるハイブリッド型の有機EL素子が提案されている。

【0015】**【発明が解決しようとする課題】**

発光素子をテレビ等の表示デバイスとして利用する場合、その寿命は少なくとも3万時間程度は必要とされる。また、薄膜トランジスタによるアクティブマトリックス駆動を可能とするために、低電圧で駆動できることが必要とされている。従来の有機EL素子では、低電圧駆動が可能である反面、発光体として有機材料を用いているため、十分な寿命は得られていない。一方の、従来の無機EL素子では、長寿命である反面、駆動に高電圧を要する。また、従来提案されているハイブリッド型の発光素子の場合、直流低電圧で無機蛍光体を発光させることが



できたものの、無機蛍光体の優れた発光特性、信頼性を十分に活かしきれていない。このように、発光体の材料を問わず、高輝度であることと高信頼性、長寿命であることを同時に満足させることは困難であった。

【0016】

本発明の目的は、低電圧駆動が可能な高輝度、且つ、長寿命の発光素子と、その発光素子を用いた表示装置を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る発光素子は、互いに対向している正孔注入電極と電子注入電極と

、
前記正孔注入電極と電子注入電極との間に挟まれており、前記正孔注入電極の側から前記電子注入電極の側に向って順に積層されている、正孔輸送層と、発光体層と、電子輸送層とを備え、

前記発光体層は、表面の少なくとも一部を有機材料で被覆されている無機蛍光粒子を含むことを特徴とする。

【0018】

本発明に係る発光素子は、互いに対向しており、少なくとも一方が透明または半透明である第1及び第2基板と、

前記第1及び第2基板の間に挟まれており、前記第1基板の側から前記第2基板の側に向って順に積層されている、正孔注入電極と、正孔輸送層と、発光体層と、電子輸送層と、電子注入電極とを備え、

前記発光体層は、表面の少なくとも一部を有機材料で被覆されている無機蛍光体粒子を含むことを特徴とする。

【0019】

また、前記無機蛍光体粒子は、半導体母体結晶よりなる蛍光体であることを特徴とする。

【0020】

さらに、前記有機材料は、前記無機蛍光体粒子の表面に化学吸着により担持されていることを特徴とする。さらには、前記有機材料は、正孔輸送性と電子輸送性とを有する導電性有機材料であることを特徴とする。またさらに、前記有機材料は、正孔輸送性を有する導電性有機材料と、電子輸送性を有する導電性有機材料とを含んでいることを特徴とする。

【0021】

またさらに、前記正孔注入電極と前記正孔輸送層との間に挟まれた正孔注入層をさらに備えることを特徴とする。

【0022】

また、前記電子注入電極と前記電子輸送層との間に挟まれた電子注入層をさらに備えることを特徴とする。

【0023】

さらに、前記発光体層と前記電子輸送層との間に挟まれた正孔ブロック層をさらに備えることを特徴とする。

【0024】

またさらに、前記正孔注入電極又は前記電子注入電極に接続された薄膜トランジスタをさらに備えることを特徴とする。さらには、前記薄膜トランジスタは、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであることを特徴とする。

【0025】

本発明に係るアクティブマトリックス型表示装置は、前記複数の発光素子が2次元配列されている発光素子アレイと、

前記発光素子アレイの面に平行な第1方向に互いに平行に延在している複数のx電極と、

前記発光素子アレイの面に平行であって、前記第1方向に直交する第2方向に平行に延在している複数のy電極とを備え、

前記発光素子アレイの前記薄膜トランジスタは、前記x電極及び前記y電極とそれぞれ接続されていることを特徴とする。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態に係る発光素子および該発光素子を用いた表示装置について添付図面を用いて説明する。なお、図面において実質的に同一の部材には同一の符号を付している。

【0027】

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1に係る発光素子について、図1を用いて説明する。図1は、この発光素子の光取り出し方向に垂直な断面図である。この発光素子10は、発光体として無機蛍光体粒子4を用いている。この発光素子10は、透明基板1と、該透明基板1の上に設けられた正孔注入電極2と、該正孔注入電極2に対向して設けられた電子注入電極8と、該正孔注入電極2と該電子注入電極8の間に挟まれている、導電性有機材料5が表面に化学吸着された無機蛍光体粒子4を含む発光体層6とを備える。さらに詳細には、この発光素子10は、該正孔注入電極2と該発光体層6との間に正孔輸送層3を、該発光体層6と該電子注入電極8との間に電子輸送層7を備える。また、光は、矢印で示したように、基板1の側から取り出される。なお、前述の構成に加えて、正孔注入電極2と正孔輸送層3との間に正孔注入層又は導電層等を備えていてもよい。また、発光体層6と電子輸送層7との間に正孔ブロック層又は導電層等を備えていてもよい。さらに、電子輸送層7と電子注入電極8との間に電子注入層又は導電層等を備えていてもよい。

【0028】

次に、発光素子10の各構成部材について詳細に説明する。

まず、透明基板1について説明する。透明基板1は、その上に形成する各層を支持できるものであればよい。また、発光体層6内で生じた発光を取り出せるように透明又は半透明の材料であればよい。透明基板1としては、例えば、コーニング1737等のガラス基板、又は、ポリエステル等の樹脂フィルム等を用いることができる。通常のガラスに含まれるアルカリイオン等が発光素子へ影響しないように、無アルカリガラスやセラミックス基板やシリコン基板を用いてもよい。




。また、ガラス表面にイオンバリア層としてアルミナ等をコートしてもよい。樹脂フィルムは耐久性、柔軟性、透明性、電気絶縁性、防湿性の材料を用いればよく、ポリエチレンテレフタレート系やポリクロロトリフルオロエチレン系とナイロン6の組み合わせやフッ素樹脂系材料等を使用できる。なお、電子注入電極8の面から光を取り出す場合には、透明基板1は必ずしも透明でなくてもよい

【0029】

次に、正孔注入電極2について説明する。正孔注入電極2としては、透過性を有し、且つ仕事関数の高い金属が用いられ、特に、ITO（インジウム錫酸化物）膜が用いられる。他には、酸化錫、Ni, Au, Pt, Pd, Cr, Mo, W、Ta、Nb等、又はこれらの合金を用いることができる。さらには、ポリアニリン等の導電性樹脂を用いることもできる。ITO膜はその透明性を向上させ、あるいは抵抗率を低下させる目的で、スパッタリング法、エレクトロンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等の成膜方法で成膜できる。また成膜後に、抵抗率や仕事関数制御の目的でプラズマ処理などの表面処理を施してもよい。透明な正孔注入電極2の膜厚は必要とされるシート抵抗値と可視光透過率から決定されるが、発光素子10では比較的駆動電流密度が高く、配線抵抗が問題となるため、シート抵抗値を小さくするため100nm以上の厚さで用いられることが多い。なお、この発光素子10では、正孔注入電極2あるいは電子注入電極8の少なくとも一方の電極を透明ないし半透明にすることにより、面発光を取り出すことができる。また、電子注入電極8の面から光を取り出す場合には、正孔注入電極2は必ずしも透明でなくてもよい。さらに、正孔注入電極2と電子注入電極8の両方を透明ないし半透明にすることにより、両面から発光を取り出すこともできる。

【0030】

次に、正孔輸送層3について説明する。正孔輸送層3としては、正孔輸送性を備える有機材料が用いられ、大きく分けて、低分子系材料と高分子系材料とが挙げられる。正孔輸送性を備える低分子系材料としては、N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（TPD）、N, N'-ビス（ α -ナフチル）-N, N'-ジフェニルベンジジン（NPD）等、Tangらの



用いたジアミン誘導体、特に日本国特許第2037475号に開示されたQ1-G-Q2構造のジアミン誘導体等が挙げられる。なお、Q1及びQ2は、別個に窒素原子及び少なくとも3個の炭素鎖（それらの少なくとも1個は芳香族のもの）を有する基である。Gは、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレン基又は炭素-炭素結合からなる連結基である。また、正孔輸送性を備える高分子系材料としては、 π 共役ポリマーや σ 共役ポリマー、さらに低分子系で正孔輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等があり、例えばアリアルアミン系化合物等が組み込まれる。具体的には、ポリパラフェニレンビニレン誘導体（PPV誘導体）、ポリチオフエン誘導体（PAT誘導体）、ポリパラフェニレン誘導体（PPP誘導体）、ポリアルキルフェニレン（PDAF）、ポリアセチレン誘導体（PA誘導体）、ポリシラン誘導体（PS誘導体）等が挙げられるが、中でもポリ-N-ビニルカルバゾール（PVK）は、 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と極めて高いホール移動度を示す。他の具体例としては、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）やポリメチルフェニルシラン（PMPS）等がある。

【0031】

また、非導電性ポリマーに低分子系の正孔輸送性材料を分子分散させた形態も同様に可能である。分子分散系での具体例としては、テトラフェニルジアミン（TPD）をポリカーボネート中に高濃度で分子分散させた例があり、そのホール移動度は $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度である。

【0032】

正孔輸送層3の成膜方法としては、低分子系材料としては真空蒸着法を、高分子系材料としてはインクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他各種の塗布方法を使用することができる。

【0033】

次に、発光体層6について説明する。発光体層6は、表面の少なくとも一部が導電性有機材料5で被覆された無機蛍光体粒子4を含んでいる。さらに、導電性有機材料5は、無機蛍光体粒子4の表面に化学吸着していることが好ましい。

【0034】

まず、無機蛍光体粒子 4 としては、可視光域に吸収をもたず、且つ電気抵抗の低い蛍光体であることが好ましい。蛍光体は、一般に半絶縁性の半導体よりなる単一又は複数の母体結晶と、発光中心として、遷移金属イオン (Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{+} 、 Ag^{+} 等) や希土類イオン (Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 等) といった単一又は複数の賦活剤が添加され構成される。さらに、共賦活剤として、Cl や Al、I を添加してもよい。母体結晶としては、大別して硫化物系、酸化物系が用いられ、硫化物系では、第 12 族—第 16 族化合物半導体 (例えば ZnS)、第 2 族—第 16 族化合物半導体 (例えば CaS)、及びこれらのガリウム硫化物 (例えば CaGa_2S_4)、アルミニウム硫化物 (例えば BaAl_2S_4) 等があり、一方の酸化物系では、金属酸化物 (例えば ZnO)、金属複合酸化物 (例えば Zn_2SiO_4) 等がある。単一の母体結晶として特に抵抗の低い例としては、 ZnO 、 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$ 、 ZnCa_2O_4 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 CaTiO_3 等が挙げられ、それぞれの蛍光体の例としては、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$ (発光色は Blue-Green)、 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}:\text{Zn}$ (Blue)、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ (Green)、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (Red)、 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Red)、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ (Red) 等がある。さらに、例えば ZnS のように比較的抵抗の高い母体結晶を低抵抗化するために、 In_2O_3 等の高導電性材料を混合してもよい。また、賦活剤の濃度は、一般に最適濃度があり、ある濃度以上では濃度消光により発光強度は減少する。これは、発光中心間で、量子力学的な共鳴によって一方向から他方へ励起エネルギーが伝達され、非発光部分に届けられるためと考えられている。

【0035】

次に、無機蛍光体粒子 4 の表面に化学吸着させる導電性有機材料 5 について説明する。導電性有機材料 5 としては、正孔輸送性と電子輸送性を備えていればよく、単一又は複数からなる材料であってよい。さらに、導電性有機材料 5 としては大きく分けて、低分子系材料と高分子系材料とが挙げられる。

【0036】

正孔輸送性を備える有機材料としては、前述の正孔輸送層 3 に用いられるもの

と同一のものが挙げられる。一方、電子輸送性を備える低分子系材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、シロール誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、キノリノール系金属錯体等やこれらの2量体、3量体が挙げられる。中でも2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ビフェニル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 2, 4-トリアゾール(TAZ)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(BCP)、Alq3等が主として用いられる。また、電子輸送性を備える高分子系材料としては、ポリ-[2-(6-シアノ-6-メチルペプチロキシ)-1, 4-フェニレン](CN-PPV)やポリキノキサリン、または低分子系で電子輸送性を示す分子構造を分子鎖中に組み込んだポリマー等が挙げられる。

【0037】

さらに、正孔輸送性と電子輸送性を兼ね備えたものとして、分子鎖中に正孔輸送性を備えるユニットと電子輸送性を備えるユニットを共重合したバイポーラ性高分子材料が用いられる。例えば、正孔輸送性ユニットとして9-ビニルカルバゾールと電子輸送性ユニットとしてオキサジアゾールビニルモノマーとをランダム共重合させたP(VK-co-OXD)や、正孔輸送性ユニットとしてTPDと電子輸送性ユニットとしてオキサジアゾールとを交互に配列させたPTPDOXD等が挙げられる。

【0038】

次に、無機蛍光体粒子4の表面に導電性有機材料5を化学吸着させる方法について説明する。化学吸着の方法としては、例えば、まず、導電性有機材料5にカルボン酸基(-COOH)を導入し、無機蛍光体粒子4の表面の水酸基(-OH)とエステル結合させて固定化する方法がある。エステル化は、導電性有機材料5を溶剤に溶解又は分散させ、この溶液又は分散液に無機蛍光体粒子4を浸漬させることによって行うことができるが、これに限定されるものではない。以上の処理によって、表面に導電性有機材料5を化学吸着させた無機蛍光体粒子4を形成できる。なお、表面に導電性有機材料5を化学吸着させた後に、加熱や酸又は



塩基処理等の後処理を行ってもよい。また、前述の製造方法は一例であり、これに限定されるものではない。

【0039】

さらに、導電性有機材料 5 と無機蛍光体粒子 4 の表面との化学吸着は、無機蛍光体粒子 4 を水分等の影響から保護し、化学的安定性やハンドリング性向上に対して有効である。

【0040】

これらの無機蛍光体粒子 4 を含む発光体層 6 の成膜方法としては、導電性有機材料 5 を溶解しない有機溶剤等は無機蛍光体粒子を分散させて、インクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他各種の塗布方法を使用することができる。また、発光体層 6 の中には、分散助剤として導電性ポリマーや界面活性剤を含んでいてもよい。これらにより、分散安定性が向上し、発光体層 6 の層内均一性が向上する。

【0041】


次に、電子輸送層 7 について説明する。電子輸送層 7 としては、電子輸送性を備える有機材料が用いられ、前述の導電性有機材料 5 に用いられるものと同一のものが挙げられる。

【0042】

電子輸送層 7 の成膜方法としては、低分子系材料としては真空蒸着法を、高分子系材料としてはインクジェット法、ディッピング、スピンコート、その他各種の塗布方法を使用することができる。

【0043】

次に、電子注入電極 8 について説明する。電子注入電極 8 としては、仕事関数が低く電子注入障壁の少ないアルカリ金属やアルカリ土類金属と、比較的工作関数が大きく安定な Al、Ag などの金属との合金を用いることができる。この合金からなる電子注入電極 8 は、安定でかつ電子注入が容易である。この電子注入電極 8 としては、例えば、MgAg、AlLi などを用いることができる。また、他の電子注入電極 8 としては、有機層側に低仕事関数の金属薄膜を形成し、その上に保護電極として安定な金属からなる金属膜を積層とする構成や、LiF 膜



や Al_2O_3 膜の薄膜を形成した後に Al 膜を比較的厚く形成する積層構成など、種々の電極を用いることができる。さらに、電子注入電極 8 の側から光を取り出す場合は、前述の内容に加えて透明又は半透明であればよく、例えば、 $MgAg$ を 10 nm 程度の薄層として電子注入電極 8 を形成し、さらにその上に保護層を設けて用いられる。

【0044】

次に、このようにして作成された発光素子 10 における発光の機構について説明する。導電性有機材料 5 は、単体でもキャリア輸送性を有する材料であり、キャリア輸送を担う π 電子雲が大きく広がった分子構造を持つ。前述したように、導電性有機材料 5 は無機蛍光体粒子 4 の表面に対して化学吸着し、且つ母体結晶の導電性が高いため、導電性有機材料 5 の π 電子雲の広がりが無機蛍光体粒子 4 の表面にまで作用し、注入障壁に阻害されることなくキャリア注入が起きる。無機蛍光体粒子 4 中に注入されたキャリアは、母体結晶発光中心近傍まで移動し、正孔がアクセプタ準位に、電子がドナー準位に捕獲され、これらが再結合する際に発光する過程と、再結合エネルギーの移動によって、希土類イオン等の殻内電子遷移が生じ、これが緩和する際に発光する過程とが混在しているものと考えられる。


【0045】

(実施の形態 2)

本発明の実施の形態 2 に係る発光素子について、図 2 を用いて説明する。図 2 は、この発光素子 20 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 20 は、透明正孔注入電極 2 に接続された薄膜トランジスタ 11 をさらに備える。薄膜トランジスタ 11 には、 x 電極 12 と y 電極 13 とが接続されている。また、薄膜トランジスタを用いることによって発光素子 20 にメモリ機能を持たせることができる。この薄膜トランジスタ 11 としては、低温ポリシリコンやアモルファスシリコン薄膜トランジスタ等が用いられる。さらに、有機材料を含む薄膜により構成された有機薄膜トランジスタであってもよい。

【0046】

(実施の形態 3)



本発明の実施の形態 3 に係る表示装置について、図 3 と図 4 を用いて説明する。図 3 は、この表示装置 30 の互いに直交する x 電極 12 と y 電極 13 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図である。また、図 4 はこの表示装置 30 における x 電極 12 と平行で、且つ発光面に垂直な断面図である。この表示装置 30 は、薄膜トランジスタ 11 を有するアクティブマトリクス型表示装置である。このアクティブマトリクス型表示装置 30 は、図 2 に示した前述の複数の発光素子が 2 次元配列されている発光素子アレイと、該発光素子アレイの面に平行な第 1 方向に互いに平行に延在している複数の x 電極 12 と、該発光素子アレイの面に平行であって、第 1 方向に直交する第 2 方向に平行に延在している複数の y 電極 13 とを備える。この発光素子アレイの薄膜トランジスタ 11 は、x 電極 12 及び y 電極 13 とそれぞれ接続されている。一对の x 電極 12 と y 電極 13 とによって特定される発光素子が一つの画素となる。このアクティブマトリクス表示装置 30 によれば、上述のように、各画素の発光素子を構成する発光体層 6 は、表面に導電性有機材料 5 を担持している無機蛍光体粒子 4 を含んでいる。これにより、無機蛍光体粒子 4 へのキャリア注入が効率的に発生し、無機蛍光体粒子 4 を発光させることができるので、低電圧駆動で高輝度、長寿命の表示装置が得られる。また、無機蛍光体粒子 4 を、その発光色に応じて各画素 41a (R)、41b (G)、41c (B) ごとに配置させることにより 3 原色フルカラー表示装置となる。なお、すべての画素 41 に単一色を発する無機蛍光体 4 を用い、且つ光取り出し面の前方にカラーフィルター又は色変換層を設けることにより、他の 3 原色フルカラー表示装置を得ることもできる。

【0047】

次に、このアクティブマトリクス型表示装置 30 の製造方法を図 4 を用いて説明する。透明基板 1 上に薄膜トランジスタ 11 を形成した後、実施の形態 1 の発光素子 10 と同様に、透明正孔注入電極 2 を形成し、次いで、例えばインクジェット法を用いて正孔輸送層 3、発光体層 6、電子輸送層 7 を順に塗布形成する。その後、例えば真空蒸着法を用いて電子注入電極 8 を形成する。カラーの表示装置の場合、発光体層 6 を形成する際に、例えばインクジェット法を用いて、RGB の各無機蛍光体粒子 4 を含む塗布液を、画素ピッチに合せ、各画素 41a (R

)、41b (G)、41c (B) に色分けして塗布形成する。この工程に先立ち、各画素を区分する画素分離領域42を形成してもよい。なお、前述の製造方法は一例であり、これに限定されるものではない。

【0048】

【実施例】

次に、具体的な実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

【0049】

(実施例1)

本発明の実施例1に係る発光素子について図1を用いて説明する。この発光素子では、実施の形態1に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、透明な正孔注入電極2を形成した透明基板1として、市販のITO膜付ガラス基板を用いた。また、無機蛍光体粒子4には、 $ZnO:Zn$ を用いた。ここで ZnO には、 Zn 過剰部分が格子欠陥として存在し、この格子欠陥が発光中心として機能すると考えられており、希土類イオン等の賦活剤を必要としない。無機蛍光体粒子4の表面に化学吸着させる導電性有機材料5としては、 α -NPD誘導体とPBD誘導体を用いた。さらに、正孔輸送層3としてはPEDOTを、電子輸送層7にはAlq3を、電子注入電極としては、Alを用いた。


【0050】

次に、この発光素子の製造方法について説明する。この発光素子は、以下の工程によって製造される。

(a) 透明な正孔注入電極2を形成した透明基板1として、市販のITO膜付ガラス基板を準備した。これをアルカリ洗剤、水、アセトン、イソプロピルアルコール(IPA)を用いて超音波洗浄し、次いで沸騰したIPA溶液から引き上げて乾燥した。最後に、UV/O₃洗浄した。

(b) 次に、PEDOTをクロロホルムに溶解させ、スピンコート法によりITO膜付ガラス基板上に塗布し、正孔輸送層3とした。膜厚は100nmとした。

(c) 次に、導電性有機材料5を表面に化学吸着させた無機蛍光体粒子4をエタノール中に超音波分散させて、スピンコート法により前記正孔輸送層3上に塗布



し、発光体層 6 とした。膜厚は 150 nm とした

【0051】

ここで、導電性有機材料 5 を表面に化学吸着させた無機蛍光体粒子 4 の製造方法について以下に説明する。

(1) まず、無機蛍光体粒子として $ZnO:Zn$ の微結晶粒子粉末を用い、該 $ZnO:Zn$ の微結晶粒子粉末をエタノール中に超音波攪拌装置を用いて分散させる。

(2) この分散液を連続攪拌しながら、その中に α -NPD 誘導体と PBD 誘導体を投入し一晩浸漬する。これによって、 $ZnO:Zn$ の微結晶粒子の表面に α -NPD 誘導体と PBD 誘導体を化学吸着させた無機蛍光体粒子 4 を得ることができる。

【0052】

(d) 次に、真空蒸着法により前記発光体層 6 上に Alq3 を積層し、電子輸送層 7 とした。膜厚は 50 nm とした。

(e) 次に、真空蒸着法により前記電子輸送層 7 上に Al を積層し、電子注入電極 8 とした。膜厚は 200 nm とした。

(f) 次に、低湿度低酸素濃度環境下で、ガラス板とエポキシ接着剤によりパッケージングして発光素子を得た。


【0053】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、15 V で発光輝度が 400 cd/m^2 を示した。これは以下に示す比較例 1 に比べて高かった。また、この発光素子を 200 cd/m^2 の初期輝度で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は 180000 時間であった。これは比較例 1 に比べて長かった。

【0054】

(実施例 2)

本発明の実施例 2 に係る表示装置について、図 4 を用いて説明する。この表示装置は、実施の形態 3 に係る表示装置 30 と同様に薄膜トランジスタ 11 を有するが、RGB の 3 色の画素 (R) 41a、画素 (G) 41b、画素 (B) 41c



を有する点で相違している。各画素 (R) 41a、画素 (G) 41b、画素 (B) 41c では、無機蛍光体粒子 4 をそれぞれ対応する色に変えている。また、この表示装置 30 では、各画素間を隔てる画素分離領域 42 が設けられている。この画素分離領域 42 には、ポリイミドを使用し、フォトエッチングにより隔壁を作成した。

【0055】

この表示装置 30 の製造方法について説明する。この表示装置 30 は、実施の形態 1 に係る発光素子を 2 次元的配列させているものである。この表示装置 30 に係る発光素子の製造方法と実質的に同様に行うことができる。この表示装置 30 の製造方法では、それぞれの画素ごとに異なる無機蛍光体粒子 4 を使用する。この場合に、画素分離領域 42 を設けることによって、画素 41a、41b、41c 形成時の位置決め精度に余裕を与えている。

【0056】

(比較例 1)

実施例 1 と同様に、正孔輸送層 3 まで形成した後、真空蒸着法により、Alq 3 に 3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン (クマリン 6) をドーピングさせた発光体層 6 を形成し、次いで、実施例 1 と同様に電子輸送層 7、電子注入電極 8 を形成した後、パッケージングして発光素子を得た。


【0057】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、7V で発光輝度が 300 cd/m^2 を示した。この発光素子を、実施例 1 と初期の輝度が同じになる条件下で寿命試験を実施したところ、輝度半減寿命は 8000 時間であった。

【0058】

(実施の形態 4)

本発明の実施の形態 4 に係る発光素子について、図 5 を用いて説明する。図 5 は、この発光素子の光取り出し方向に垂直な断面図である。この発光素子 50 は、実施の形態 1 に係る発光素子と比較すると、光の取り出し方向及び駆動電源の極性が逆になっている点で相違する。また、この発光素子 50 では前述の駆動電



源の極性に応じて、正孔注入電極、電子注入電極、正孔輸送層、及び電子輸送層の積層構成が逆になっている点で相違する。また、光は、矢印で示したように、透明基板 1 の側から取り出される。なお、その他の構成部材については実質的に同一なので、説明を省略する。この発光素子 5 0 では、実施の形態 1 で用いられるガラス基板等の透明基板を上面に配置することで、保護層を設けずに上面からの光取り出しを可能とする。また、発光素子 5 0 は、正孔輸送層又は電子輸送層で、対向する 2 枚の基板を貼り合わせるにより作成することができる。

【 0 0 5 9 】

(実施の形態 5)

本発明の実施の形態 5 に係る発光素子について、図 6 を用いて説明する。図 6 は、この発光素子 6 0 の電極構成を示す斜視図である。この発光素子 6 0 は、実施の形態 2 に係る発光素子と比較すると、光の取り出し方向及び駆動電源の極性が逆になっている点で相違する。また、この発光素子 6 0 では前述の駆動電源の極性に応じて、正孔注入電極、及び電子注入電極の構成が逆になっており、電子注入電極 8 に接続された薄膜トランジスタ 1 1 を備える点で相違する。なお、その他の構成部材については実質的に同一なので、説明を省略する。

【 0 0 6 0 】

(実施の形態 6)

本発明の実施の形態 6 に係る表示装置について、図 7 を用いて説明する。図 7 は、この表示装置 7 0 の互いに直交する x 電極 1 2 と y 電極 1 3 とによって構成されるアクティブマトリクスを示す概略平面図である。この表示装置 7 0 は、実施の形態 3 に係る表示装置と比較すると、図 6 に示した前述の複数の発光素子が 2 次元配列されている点で相違する。なお、その他の構成部材については実質的に同一なので、説明を省略する。

【 0 0 6 1 】

(実施例 3)

本発明の実施例 3 について説明する。この発光素子では、実施の形態 4 に係る発光素子と同一の構成を有しているので、その構成についての説明を省略する。この発光素子では、実施例 1 に係る発光素子と比較すると、光の取り出し方向及

び駆動電源の極性が逆になっている点で相違する。そのため、実施例 1 とは製造方法の点で相違する。

【0062】

次に、この発光素子の製造方法について、図 5 を用いて説明する。この発光素子は、以下の工程によって製造される。

(a) 基板 9 としてガラス基板を準備し、実施例 1 における ITO 膜付ガラス基板と同様に洗浄した。

(b) 次に、真空蒸着法により前記基板 9 上に MgAg を積層し、電子注入電極 8 とした。膜厚は 300 nm とした。

(c) 次に、真空蒸着法により前記電子注入電極 8 上に CN-PPV を積層し、電子輸送層 7 とした。膜厚は 50 nm とした。

(d) 次に、導電性有機材料 5 を表面に化学吸着させた無機蛍光体粒子 4 をエタノール中に超音波分散させて、スピコート法により前記電子輸送層 7 上に塗布し、発光体層 6 とした。膜厚は 150 nm とした。これを基板 A とする。なお、導電性有機材料 5 を表面に化学吸着させた無機蛍光体粒子 4 の製造方法は、実施例 1 と同一であるため、説明を省略する。

(e) 次に、正孔注入電極 2 を形成した透明基板 1 として、市販の ITO 膜付ガラス基板を準備し、実施例 1 と同様に洗浄した。

(f) 次に、PEDOT をクロロホルムに溶解させ、スピコート法により前記正孔注入電極 2 上に塗布し、正孔輸送層 3 とした。膜厚は 100 nm とした。これを基板 B とする。

(g) 正孔輸送層 3 の成膜直後に、基板 A の基板 9 の上の発光体層 6 を、基板 B の透明基板 1 の上の正孔輸送層 3 と互いに対向させて重ね合わせ、基板 A と基板 B とを貼り合わせた。これによって発光素子 50 を作成した。

【0063】

このようにして作製した発光素子に直流電圧を印加して評価したところ、16 V で発光輝度が 380 cd/m^2 を示した。これは前述の実施例 1 と同等であった。

【0064】

なお、以上の説明では、3層構成の例を示したが、有機材料を含む層が3層以上からなる構成であってもよい。

【0065】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る構成の発光素子によれば、発光体層として、低抵抗の母体結晶を含み、且つその表面に導電性有機材料を被覆した無機蛍光体粒子を用いている。このために、従来の有機EL素子並みの低電圧駆動でありながら、無機蛍光体粒子を発光させることができ、長寿命で信頼性の高い発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図2】 本発明の実施の形態2に係る発光素子の斜視図である。

【図3】 本発明の実施の形態3に係る発光素子を用いた表示装置の平面概略図である。

【図4】 本発明の実施の形態3に係る発光素子を用いた表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図5】 本発明の実施の形態4に係る発光素子の発光面に垂直な断面図である。

【図6】 本発明の実施の形態5に係る発光素子の斜視図である。


【図7】 本発明の実施の形態6に係る発光素子を用いた表示装置の平面概略図である。

【図8】 本発明の実施の形態7に係る発光素子を用いた表示装置の発光面に垂直な断面図である。

【図9】 従来の有機EL素子の発光面に垂直な断面図である。

【符号の説明】

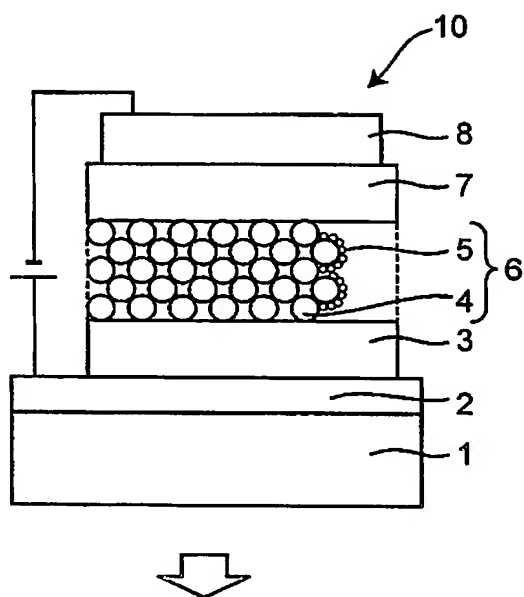
1 透明基板、2 正孔注入電極、3 正孔輸送層、4 無機蛍光体粒子、5 導電性有機材料、6 発光体層、7 電子輸送層、8 電子注入電極、9 基板、10 発光素子、11 薄膜トランジスタ、12 x電極、13 y電極、2



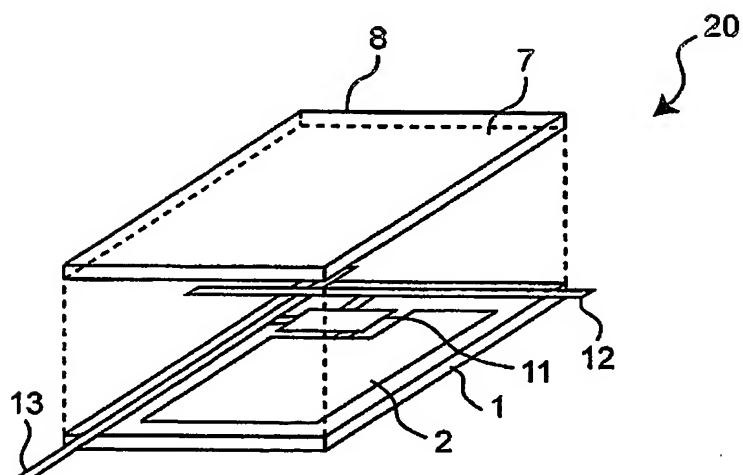
0 発光素子、3 0 表示装置、4 0 表示装置、4 1 a 画素 (R)、4 1 b
画素 (G)、4 1 c 画素 (B)、4 2 画素分離領域、5 0 発光素子、6
0 発光素子、7 0 表示装置、8 0 表示装置、9 0 有機 E L 素子、9 1
透明基板、9 2 正孔注入電極、9 3 正孔輸送層、9 6 発光体層、9 8 電
子注入電極

【書類名】 図面

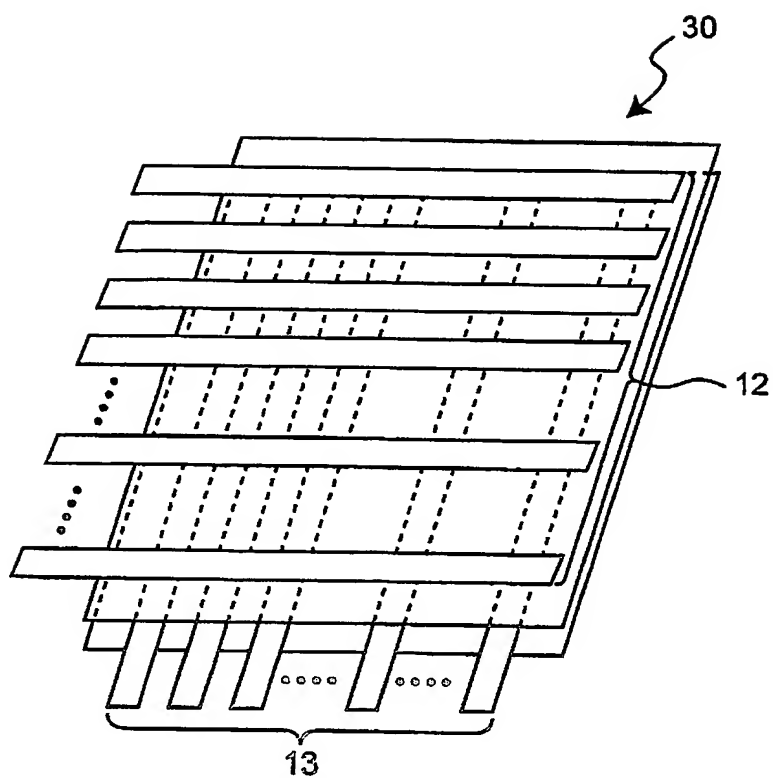
【図 1】



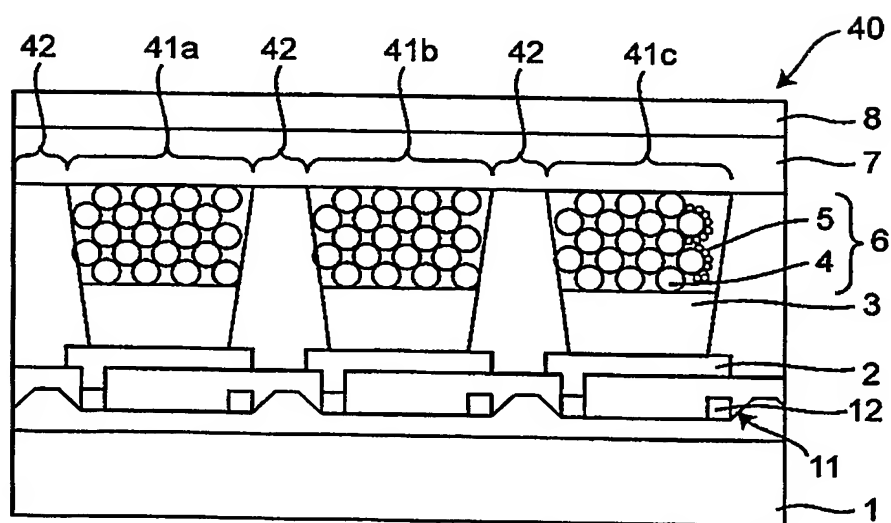
【図 2】



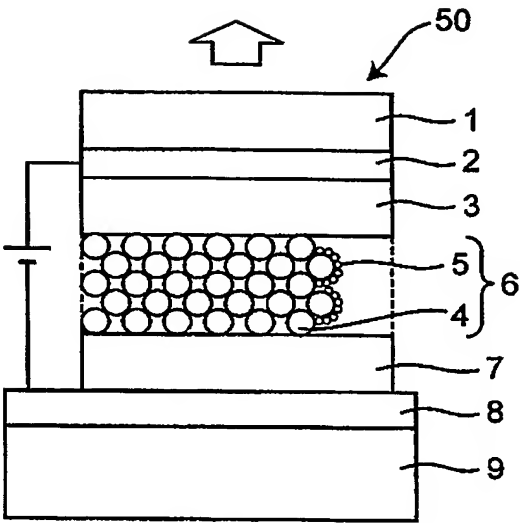
【図 3】



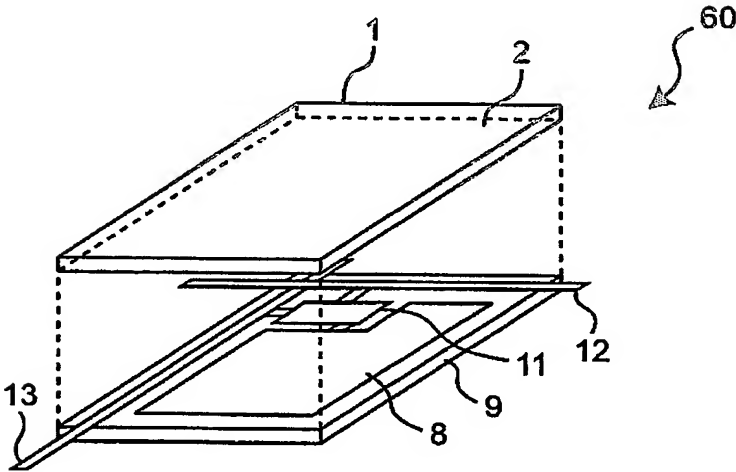
【図 4】



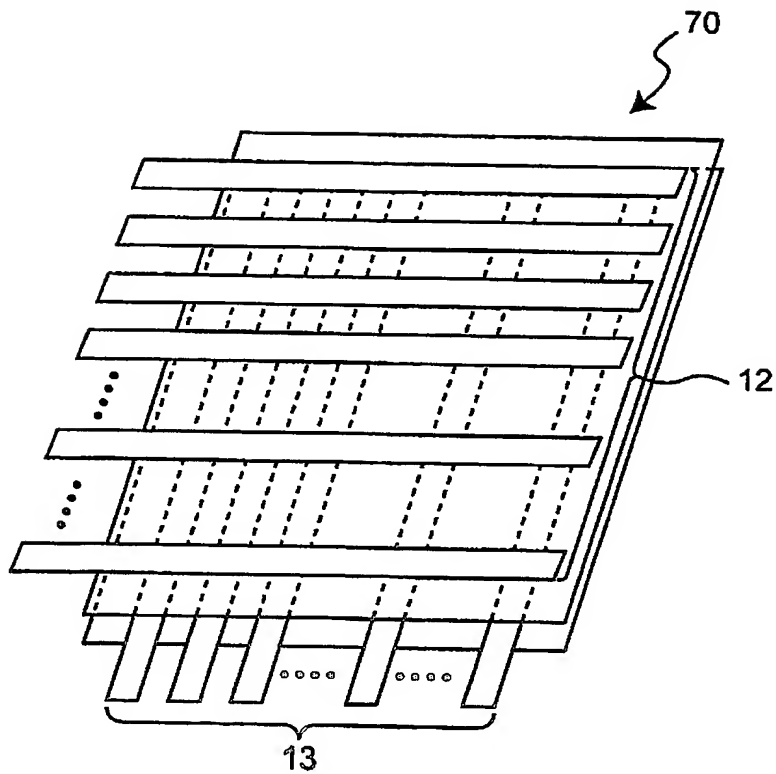
【図 5】



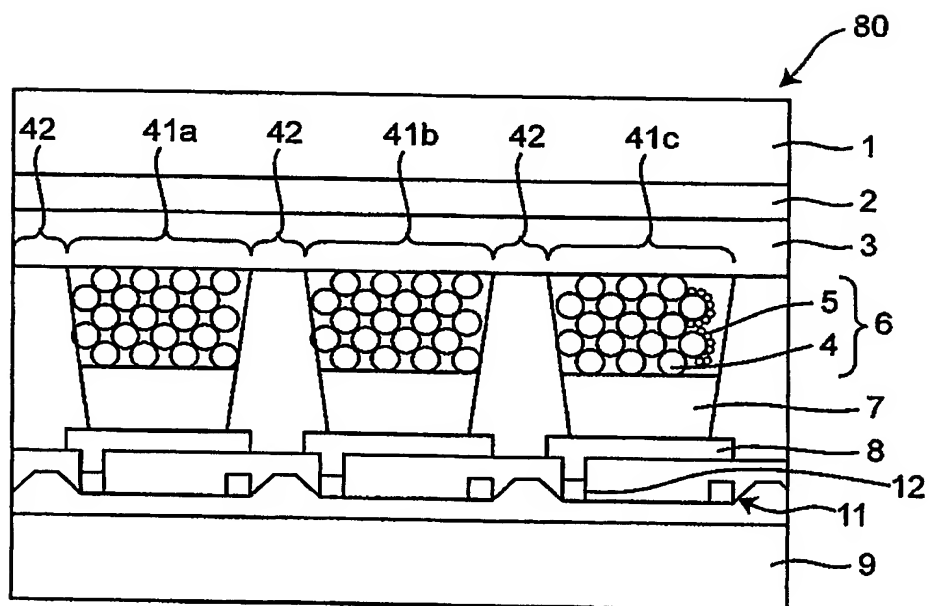
【図 6】



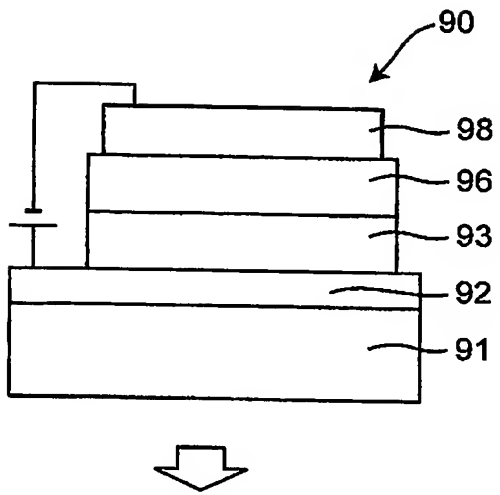
【図 7】



【図 8】



【図 9】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電圧駆動が可能な高輝度、且つ、長寿命の発光素子と、その発光素子を用いた表示装置を提供する。

【解決手段】 本発明の発光素子 10 は、互いに対向している正孔注入電極 2 と電子注入電極 8 と、前記正孔注入電極と電子注入電極との間に挟まれており、前記正孔注入電極の側から前記電子注入電極の側に向って順に積層されている、正孔輸送層 3 と、発光体層 6 と、電子輸送層 7 とを備え、前記発光体層は、表面の少なくとも一部を有機材料 5 で被覆されている無機蛍光体粒子 4 を含むことを特徴とする発光素子。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 1 9 0 4 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社